

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686080

研究課題名(和文)高規則化ナノレンズアレイの創成と光学的応用

研究課題名(英文)Fabrication of highly ordered nanolens array and its application to the optical devices

研究代表者

菊地 竜也(Kikuchi, Tatsuya)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60374584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化アノード酸化を用いた新規プロセスにより、高い規則性を持つナノレンズアレイを作製した。セレン酸およびエチドロン酸を用いたアノード酸化と酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、アルミニウム表面上に高規則性アルミニウムディンプルアレイを構築した。アルミニウム表面は、ナノ構造に基づく構造色を発現した。アルミニウム上のナノ形状を紫外線硬化樹脂を用いたナノインプリンティングの手法により高分子に転写することができた。ナノレンズアレイ形成ポリマー表面は、アルミニウムテンプレートと同様、規則的なナノ構造に基づく構造色を発現した。

研究成果の概要(英文)：Highly ordered nanolens array was fabricated via novel self-ordering anodizing. Highly ordered aluminum dimple arrays were formed on an aluminum substrate via selenic and etidronic acid anodizing and subsequent anodic oxide dissolution. The nanostructured aluminum surface led to bright structural coloration with a rainbow spectrum. The shape of the dimple arrays were transferred to a mercapto-ester ultra-violet curable polymer via polymer replications using a nanoimprinting technique. The nanostructured polymer surfaces also exhibited structural coloration based on the periodic nanostructure.

研究分野：電気化学、表面化学、微細加工

キーワード：ナノ材料 表面・界面制御 アノード酸化 アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

近年、光モジュール、LCD プロジェクターおよび CCD 撮像素子など各種電子デバイスへの応用を志向したマイクロレンズ作製法に関する研究開発が活発に行われている。「マイクロレンズ」とは、一般的に直径 1 mm 以下のサイズを有する微小なレンズのことであり、精緻なマイクロレンズを用いることにより、光デバイスの高集光化、高解像度化および高出力化を実現できる。

報告者は、これまでの研究において、レーザー照射と電気化学的手法を融合した新規な微細金属・有機物・酸化物構造体の作製とその応用に関する研究開発に取り組んできた。この方法は、アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザーを照射したのち、レーザー照射部のみに電気化学的表面処理を施すことにより、微細な金属・有機物・酸化物構造体を作製する手法である。これまでの研究により、各種三次元微細構造体、マイクロマニピュレーターおよび電子部品の試作に成功している。この研究過程において、レーザー照射を利用した局部酸化物形成法(局部アノード酸化)により、微小なマイクロ凸レンズが大量に形成できることを見出した。この方法は、従来から広く行われているウェットプロセスとレーザー加工を融合し、簡単な方法でアルミナ製マイクロレンズを大量に形成できることに大きな特徴を持つ新規なマイクロレンズアレイファブリケーションである。

一方、ここ数年、さらに微細なナノメートルオーダーのサイズを有する「ナノレンズ」を作製する挑戦が活発化しつつある。ナノレンズの光学的な応用により、様々な革新的機能の発現が予測される。しかしながら、精緻なナノレンズを大量に作製することは、2015 年現在も技術的に極めて難しいと言わざるを得ない。

2. 研究の目的

報告者は、自己組織化アノード酸化法により生成する規則的な微細孔構造を利用し、これを上述の酸化物レンズ形成プロセスと融合することにより、超高密度ナノレンズアレイを構築できると予想した。この新規な微細加工プロセスを開発することができれば、ナノレンズ作製法を大きく革新できると予想される。

本研究の目的は、自己組織化電気化学プロセスを用いた革新的手法により、高密度規則化ナノレンズアレイを作製し、その光学特性を評価することである。

3. 研究の方法

高純度アルミニウム試料を超音波洗浄および電解研磨したのち、各種水溶液中に浸漬して自己組織化アノード酸化を試みた。アノード酸化における電解質化学種の考察より、(1)りんご酸、アセチレンジカルボン酸、

ケトグルタル酸、アセトンジカルボン酸などのカルボン酸、(2)セレン酸、ひ酸などの無機酸、(3)スクアリン酸、クロコン酸、ロジゾン酸などの環状オキソカーボン酸、および(4)エチドロン酸、ホスホノ酢酸などのホスホン酸を電解質化学種として選択した。アノード酸化における電流、電圧、アノード酸化時間、電解質濃度、温度、攪拌速度、アルミニウム試料の平滑性を種々変化し、アノード酸化により生成するポーラスアルミナの規則化挙動を詳細に評価した。アノード酸化ののち、試料をクロム酸/りん酸混合素溶液中に浸漬し、酸化皮膜のみを選択的に化学溶解し、ポーラスアルミナの成長界面を表面に露出した。

それぞれの過程における試料の表面および断面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。アルミニウム上に生成したナノ構造のポリマー転写を試みるとともに、ナノ構造から生じる構造色の分光スペクトルを分光器により測定した。

4. 研究成果

アルミニウム板を上述の研究方法中に記載した電解質水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと、いずれの電解質を用いた場合にもアルミニウム上にポーラスアルミナが生成した。しかしながら、ほとんどの電解質化学種は、ポーラスアルミナの成長過程において不規則な細孔分岐や、電解質化学種の分解による不純物化合物の形成など、規則的なポーラスアルミナを形成することは困難であった。図1は、ケトグルタル酸水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化したのち、酸化物のみを選択的に溶解することによりアルミニウム上に生成したディンプル構造の SEM 写真を示している。直径 415-1000 nm のディンプル構造が生成しているが、それぞれのディンプル直径は大きく異なっており、配列も極めて不規則であることが明らかである。

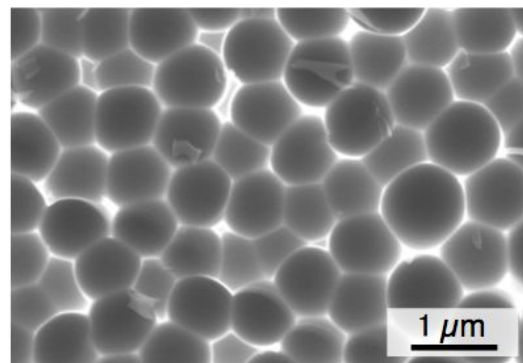


図1 ケトグルタル酸アノード酸化により生成した不規則ナノディンプル構造の SEM 写真

一方、セレン酸、エチドロン酸およびホスホノ酢酸を用いてアルミニウムをアノード酸

化すると、高い規則性を持つポーラスアルミナが形成できることを世界で初めて明らかにした。これらのアノード酸化においては、(1)水溶液の高速攪拌、(2)「焼け」を生じない限界高電圧の印加、および(3)高電場アノード酸化を維持できる水溶液濃度および温度の最適化を図ることにより、容易に高規則性ポーラスアルミナが生成した。図2および図3は、セレン酸およびエチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、アルミニウム表面に生成したナノディンプル構造の表面SEM写真であり、それぞれ110 nmおよび670 nmの平均直径を持つナノディンプル構造が規則的に配列している様子が観察される。

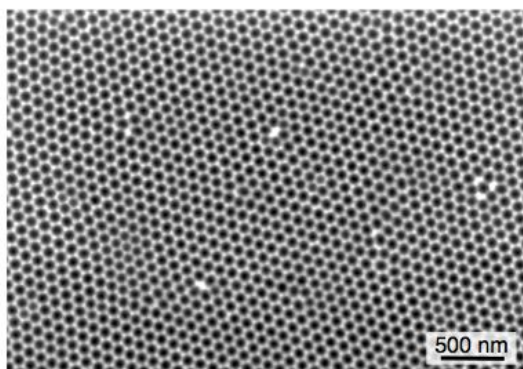


図2 セレン酸アノード酸化により生成した高規則性ナノディンプル構造のSEM写真

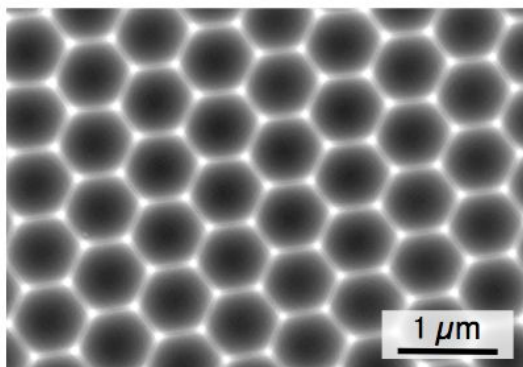


図3 エチドロン酸アノード酸化により生成した高規則性ナノディンプル構造のSEM写真

このような自己組織化ナノディンプル構造は、「アルミニウムを水溶液に浸漬してアノード酸化する」のみの簡単なプロセスにより作製できる。

エチドロン酸を用いて作製したナノディンプル構造の周期は、可視光の波長に同程度である。このため、ナノディンプル構造は可視光の回折に基づいた構造色を発現した。図4は、a) 210 V、b) 240 V および c) 270 V でアノード酸化したのちの、アルミニウム素地金属の外観写真を示しており、虹色の色彩を持つ構造色が発現していることが明らかである。

ナノディンプル形成試料を中性の水溶液

中に浸漬してアノード酸化を行うことにより、ナノレンズ形状を持つ酸化物薄膜の作製を試みた。しかしながら、酸化物の成長過程において、酸化皮膜成長界面の平滑化効果が生じ、酸化物ナノレンズを作製することは困難であった。一方、ナノディンプル形成試料に自己組織化単分子膜をコーティングしたのち、ナノインプリンティングを用いることにより、化学重合ポリマーや光硬化性ポリマーにその形状を転写することができた。すなわち、高規則性ナノレンズ配列を持つポリマーを作製することに成功した(図5)。規則的なナノ構造に基づく同様の構造色がポリマーに転写されている。本研究においては、規則性ナノ構造の形成および転写によるナノレンズの形成が、電気化学プロセスとインプリントによって容易に実現できることを明らかにした。

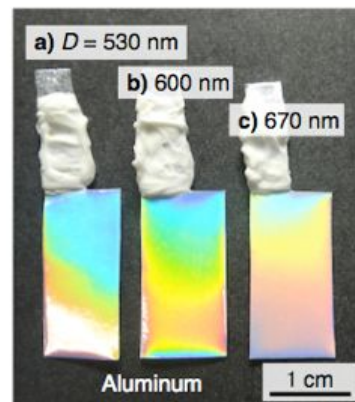


図4 ナノ構造に基づいた構造色の発現

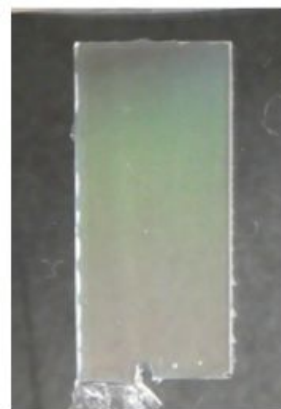


図5 ナノレンズ形成ポリマーの外観写真

本研究においては、新規な電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化し、適切なアノード酸化条件に種々制御することにより、幅広いナノ領域のセル構造を持つ高規則性ナノポーラスアルミナの作製に成功した。ナノ構造を構築したアルミニウム表面は構造色を発現し、この構造色をナノインプリントによって光硬化ポリマーに転写し、ナノレンズが配列したポリマーを形成すること

ができた。ナノレンズポリマーは、アルミニウム基板と同様、可視光の回折に基づいた構造色を発現した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

- 1) Tatsuya Kikuchi, Daiki Nakajima, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species, *Current Nanoscience*, 査読有, accepted.
- 2) Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Highly Ordered Anodic Alumina Nanofibers Fabricated via Two Distinct Anodizing Processes, *ECS Electrochemistry Letters*, 査読有, 4, H14-H17 (2015)
DOI: 10.1149/2.0021505eel
- 3) Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Polymer nanoimprinting using an anodized aluminum mold for structural coloration, *Applied Surface Science*, 査読有, 341, 19-27 (2015)
DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.007
- 4) Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-Scale Dimple Array, 査読有, 156, 235-243 (2015)
DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.171
- 5) Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Daiki Nakajima, Jun Kawashima, Shungo Natsui, Norihito Sakaguchi, Ryosuke O. Suzuki, Ultra-High Density Single Nanometer-Scale Anodic Alumina Nanofibers Fabricated by Pyrophosphoric Acid Anodizing, *Scientific Reports*, 査読有, 4, 7411 (2014)
DOI: 10.1038/srep07411
- 6) Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Growth behavior of anodic oxide formed by aluminum anodizing in glutaric and its derivative acid electrolytes, *Applied Surface Science*, 査読有, 321, 364-370 (2014)
DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.014
- 7) Tatsuya Kikuchi, Daiki Nakajima, Jun Kawashima, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of anodic porous alumina via anodizing in cyclic oxocarboxylic acids, *Applied Surface Science*, 査読有, 313, 276-285 (2014)
DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.204
- 8) Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of Anodic Nanoporous Alumina via Acetylenedicarboxylic Acid Anodizing, *ECS Electrochemistry Letters*, 査読有, 3, C25-C28 (2014)
DOI: 10.1149/2.0071407eel
- 9) Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Self-Ordering Behavior of Anodic Porous Alumina via Selenic Acid Anodizing, *Electrochimica Acta*, 査読有, 137, 728-735 (2014)
DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.078
- 10) Tatsuya Kikuchi, Tsuyoshi Yamamoto, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of Anodic Porous Alumina by Squaric Acid Anodizing, *Electrochimica Acta*, 査読有, 123, 14-22 (2014)
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.186
- 11) 菊地竜也、中島大希、西長理、夏井俊悟、鈴木亮輔、アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜とナノファブリケーション、軽金属、査読無、64, 476-482 (2014)
DOI: 10.2464/jilm.64.476
- 12) Osamu Nishinaga, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing, *Scientific Reports*, 査読有, 3, 2748 (2013)
DOI: 10.1038/srep02748
- 13) Tatsuya Kikuchi, Tsuyoshi Yamamoto, Ryosuke O. Suzuki, Growth Behavior of Anodic Porous Alumina Formed in Malic Acid Solution, *Applied Surface Science*, 査読有, 284, 907-913 (2013)
DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.044
- 14) Tatsuya Kikuchi, Yuhta Wachi, Masatoshi Sakairi, Ryosuke O. Suzuki, Aluminum Bulk Micromachining through an Anodic Oxide Mask by Electrochemical Etching in an Acetic Acid / Perchloric Acid Solution, *Microelectronic Engineering*, 査読有, 111, 14-20 (2013)
DOI: 10.1016/j.mee.2013.05.007
- 15) Tatsuya Kikuchi, Yuhta Wachi, Taka-aki Takahashi, Masatoshi Sakairi, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of a Meniscus Microlens Array Made of Anodic Alumina by Laser Irradiation and Electrochemical Techniques, *Electrochimica Acta*, 査読有, 94, 269-276 (2013)
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.020

[学会発表](計 34 件)

- 1) 菊地竜也、アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製、表面技術協会第 131 回講演大会、2015 年 3 月 5 日、関東学院大学(神奈川県横浜市)
- 2) 中島大希、ピロりん酸アノード酸化におけるアルミナナノファイバーの成長機構と超親水性発現、表面技術協会第 131 回講演大会、2015 年 3 月 5 日、関東学院大

- 学（神奈川県横浜市）
- 3) 中島大希、ピロりん酸アノード酸化におけるアルミナナノファイバーの成長挙動、平成 26 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会、2015 年 1 月 30 日、室蘭工業大学（北海道室蘭市）
 - 4) 西長理、エチドロン酸アノード酸化とナノ構造制御、化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会、2015 年 1 月 27 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 5) 菊地竜也、ポーラスアルミナの生成挙動におよぼす電解質化学種の影響（招待講演）、第 31 回 ARS 足柄コンファレンス、2014 年 11 月 20 日、いこいの村あしがら（神奈川県大井町）
 - 6) 西長理、エチドロン酸アノード酸化と構造色発現、第 31 回 ARS 足柄コンファレンス、2014 年 11 月 20 日、いこいの村あしがら（神奈川県大井町）
 - 7) 菊地竜也、環状オキソカーボン酸を用いたポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 130 回講演大会、2014 年 9 月 22 日、京都大学（京都府京都市）
 - 8) 中島大希、ケトグルタル酸を用いたポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 130 回講演大会、2014 年 9 月 22 日、京都大学（京都府京都市）
 - 9) 西長理、エチドロン酸を用いたアルミニウムのアノード酸化 500nm 以上のセルサイズを持つ高規則性ポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 130 回講演大会、2014 年 9 月 22 日、京都大学（京都府京都市）
 - 10) 中島大希、アノード酸化皮膜の成長挙動におよぼす電解質化学種の影響、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同夏季サマーセッション、北海道大学（北海道札幌市）
 - 11) Osamu Nishinaga, Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina by Selenic Acid Anodizing, AST2014, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology, June 5, 2014, ガトーキングダムサッポロ（北海道札幌市）
 - 12) 西長理、セレン酸アノード酸化による高規則性ナノポーラスアルミナの作製、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日、関西大学（大阪府吹田市）
 - 13) 西長理、セレン酸アノード酸化皮膜のナノ構造制御、化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会、2014 年 1 月 29 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 14) 佐渡惇貴、メルドラム酸を用いたナノポーラスアルミナの作製、化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会、2014 年 1 月 29 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 15) 山本堅士、スクアリン酸ナノポーラスアルミナの成長挙動、平成 25 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会、2014 年 1 月 24 日、北海道立道民活動センター北海道大学（北海道札幌市）
 - 16) 西長理、ナノポーラスアルミナの規則性におよぼすセレン酸濃度の影響、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日、弘前パークホテル（青森県弘前市）
 - 17) 山本堅士、スクアリン酸アノード酸化皮膜の成長挙動、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日、弘前パークホテル（青森県弘前市）弘前パークホテル（青森県弘前市）
 - 18) 佐渡惇貴、メルドラム酸を用いたアルミニウムのアノード酸化、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日、弘前パークホテル（青森県弘前市）
 - 19) 菊地竜也、新しいナノポーラスアルミナを求めて（招待講演）、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 8 日、弘前パークホテル（青森県弘前市）
 - 20) 西長理、セレン酸を用いた新しい高規則性ナノポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 128 回講演大会、2013 年 9 月 24 日、福岡工業大学（福岡県福岡市）
 - 21) 山本堅士、スクアリン酸アノード酸化によるナノポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 128 回講演大会、2013 年 9 月 24 日、福岡工業大学（福岡県福岡市）
 - 22) 菊地竜也、ポーラス型アノード酸化皮膜のマイクロ・ナノテクノロジー（招待講演）、資源・素材 2013 平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、2013 年 9 月 3 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 23) 西長理、セレン酸によるアルミニウムのアノード酸化、日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同夏季サマーセッション、2013 年 7 月 26 日、室蘭工業大学（北海道室蘭市）
 - 24) 山本堅士、りんご酸アノード酸化皮膜の生成挙動とナノ構造、表面技術協会第 127 回講演大会、2013 年 3 月 19 日、日本工業大学（埼玉県宮代町）
 - 25) 山本堅士、りんご酸を用いたアルミニウムのアノード酸化 -サブミクロンディンプル構造の生成-、化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会、2013 年 1 月 29 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 26) 上田勇、ポーラス型・バリエー型複合アノード酸化によるアルミナナノレンズアレイの作製、2013 年 1 月 29 日、北海道大学（北海道札幌市）
 - 27) 上田勇、200 V を超えるりんご酸アノード酸化皮膜の作製と光学的応用、第 29 回 ARS 伊豆長岡コンファレンス、2012 年 11 月 1 日、伊豆長岡温泉おおとり荘（静岡県伊豆の国市）
 - 28) 山本堅士、りんご酸を用いたアノード酸化によるアルミニウムナノディンプルの形成挙動、第 29 回 ARS 伊豆長岡コンファレンス、2012 年 11 月 1 日、伊豆長岡温泉おおとり荘（静岡県伊豆の国市）
 - 29) Tatsuya Kikuchi, Fabrication of Flexible

Alumina Microlens Array by Laser Irradiation and Aluminum Anodizing, PRiME 2012, 222nd ECS Meeting and 2012 Fall Meeting of ECSJ, October 9, 2012, Honolulu (USA)

- 30) 山本堅士、種々のジカルボン酸を用いたポーラスアルミナの作製、表面技術協会第126回講演大会、2012年9月27日、室蘭工業大学(北海道室蘭市)
- 31) 上田勇、自己組織化アノード酸化によるナノディンプルアレイの作製、日本金属学会第151回講演大会、2012年9月19日、愛媛大学(愛媛県松山市)
- 32) 上田勇、アノード酸化ナノポーラスアルミナの規則化挙動、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同夏季サマーセッション、2012年7月24日、北海道大学(北海道札幌市)
- 33) 山本堅士、ジカルボン酸を用いたナノポーラスアルミナ層の作成、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同夏季サマーセッション、2012年7月24日、北海道大学(北海道札幌市)
- 34) 菊地竜也、アルミニウムの機械加工と電気化学的表面処理によるアルミナ製マイクロレンズアレイの作製、軽金属学会第122回春期大会、2012年5月19日、九州大学(福岡県福岡市)

〔その他〕

受賞(計5件)

- 1) 表面技術協会第21回学術奨励講演賞、2015年3月5日
- 2) 表面技術協会第3回学生優秀講演賞、2015年3月5日
- 3) 表面技術協会 ARS 第31回足柄コンファレンス優秀ポスター賞、2014年11月20日
- 4) 表面技術協会第2回学生優秀講演賞、2013年3月13日
- 5) 日本金属学会北海道支部平成25年度講演大会優秀講演賞、2014年1月24日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 竜也 (KIKUCHI TATSUYA)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60374584